

LOS SISTEMAS GEOTERMALES DEL PIRINEO CENTRAL. II. RESULTADOS DE LA APLICACION DE TECNICAS GEOTERMOMETRICAS

L. F. Auqué *, J. Mandado *, P. L. López * y M. J. Gimeno **

RESUMEN

Mediante la utilización de distintas técnicas geotermométricas se han estimado las temperaturas en el reservorio de seis sistemas geotermales (Arties, Caldas de Bohí, Benasque, Panticosa, Luchon y Cauterets) instalados en los materiales graníticos del Pirineo Central. Los manantiales seleccionados para realizar los cálculos muestran similares caracteres composicionales, propios del grupo de las aguas termales alcalinas. Sin embargo, las soluciones de dos de estos sistemas, las de Panticosa y las de Benasque, presentan las más bajas concentraciones de Na y K detectadas hasta la fecha en este tipo de aguas termales.

Los resultados obtenidos a partir de los geotermómetros químicos y de los cálculos termodinámicos efectuados concuerdan en un estrecho margen de temperaturas para los sistemas de Arties, Caldas y Luchon: las soluciones termales de estos sistemas se encuentran en equilibrio con una misma asociación mineral (constituida por cuarzo, albita, feldespato potásico, caolinita y algún tipo de aluminosilicato cálcico) a temperaturas de 103, 107 y 127° C, respectivamente. Las soluciones termales de Cauterets, Panticosa y Benasque se encuentran aparentemente en equilibrio con esa misma asociación mineral a temperaturas de 98, 107 y 94° C, respectivamente, si bien en estos sistemas los geotermómetros Na-K-Ca y Ca-K predicen menores temperaturas debido, posiblemente, a procesos de reequilibrio que afectan al calcio durante el ascenso de las soluciones.

Sin embargo, los cálculos de modelización realizados son incapaces de reproducir el quimismo de los manantiales de Panticosa y Benasque: las soluciones de estos sistemas se encuentran en un estado de desequilibrio respecto a la asociación mineral considerada a las temperaturas previstas por la geotermometría de la sílice o el geotermómetro Na-K. Y, por tanto, la concordancia de resultados de ambos geotermómetros parece ser fortuita, especialmente en el caso de Benasque.

Palabras clave: *Pirineos, aguas termales alcalinas, geotermometría, modelización geoquímica.*

ABSTRACT

Reservoir temperatures are calculated for six geothermal systems in the Central Pyrenees (Arties, Caldas de Bohí, Benasque, Panticosa, Luchon and Cauterets) using different geothermometrical methods. In general, the selected hot springs have similar geochemical features belonging to the group of alkaline thermal systems installed in granitic environments. More in detail, however, it is important to note that Na and K concentrations of Panticosa and Benasque thermal springs are the lowest found in this water group to date.

Both classical geothermometers and modeling calculations agree within a few degrees for the Arties, Caldas and Luchon geothermal systems: thermal waters are in equilibrium in their reservoirs with a common mineral association (quartz, albite, K-feldspar, caolinite and some calc-aluminum silicate) at 103, 107 and 127° C, respectively. Cauterets, Panticosa and Benasque thermal waters appear to be equilibrated with the same mineral association at 98, 107 and 94° C, respectively as deduced from silica and Na-K geothermometers. Na-K-Ca and Ca-K geothermometers provide lower temperatures for these systems, probably because of some exchange of calcium between rock and water during the ascent of solutions.

* Area de Petrología y Geoquímica. Depto. Ciencias de la Tierra. Fac. Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza.

** Programa de Comportamiento Ambiental de Contaminantes Convencionales. Edificio 20 T. CIEMAT-IMA. Avda. Complutense, 22. 28086 Madrid.

Nevertheless, the modeling calculations fail to represent the composition of Panticosa and Benasque thermal springs: these waters are out of equilibrium with the selected mineral association at the temperatures given by Na-K and SiO₂-quartz geothermometers. Therefore, the agreement between these geothermometers appear to be fortuitous, specially for Benasque thermal waters.

Key words: *Pyrenees, alkaline thermal waters, geothermometers, geochemical modeling.*

Introducción

Los sistemas hidrotermales instalados en los materiales graníticos del Pirineo constituyen un conjunto de manifestaciones con rasgos composicionales homogéneos, propios del grupo de aguas termales alcalinas o sulfuroso-sódicas. Los caracteres geoquímicos de este tipo de aguas termales, ampliamente estudiado en la vertiente pirenaica francesa y en otras áreas graníticas (p. ej. Michard, 1990) presentan una problemática específica a la hora de aplicar métodos geotermométricos clásicos para evaluar la temperatura de base en sus reservorios.

Esta situación ha favorecido el desarrollo y aplicación de técnicas geotermométricas basadas en cálculos de modelización geoquímica para delimitar no ya sólo la temperatura, sino también los estados de equilibrio en el reservorio de este tipo de sistemas (Michard y Fouillac, 1980; Michard *et al.*, 1986, 1989; etc.). Ello ha permitido, a su vez, disponer de un modelo conceptual de validez generalizada para explicar el quimismo de este tipo de soluciones (Michard *et al.*, 1979, 1986; Michard y Fouillac, 1980; Michard y Roekens, 1983; etc.). Y, por otro lado, la progresiva acumulación de datos composicionales de este tipo de sistemas ha facilitado el reciente calibrado de distintos geotermómetros químicos de aplicación específica a sistemas termales de aguas alcalinas (Michard, 1990).

Los sistemas geotermales alcalinos de la vertiente pirenaica española han sido comparativamente menos estudiados y, por ello, la aplicación de técnicas geotermométricas rara vez ha tenido en cuenta los particulares caracteres de este tipo de sistemas. Recientemente, los trabajos desarrollados sobre distintas manifestaciones en el Pirineo Central (Auqué, 1993; Auqué *et al.*, 1996) han puesto de manifiesto la similitud de sus principales caracteres geoquímicos respecto al conjunto de sistemas hidrotermales pirenaicos. Sin embargo, algunas de estas manifestaciones presentan, en detalle, rasgos composicionales cuantitativamente distintos de los definidos hasta el momento para este tipo de aguas alcalinas.

En este artículo se presenta una evaluación de la temperatura de base en los sistemas hidrotermales de Arties, Caldas de Bohí, Panticosa y Benasque como continuación de los mencionados trabajos realizados en los sistemas de esa zona pirenaica.

Para ello se utilizarán las técnicas geotermométricas ya verificadas o calibradas para este tipo de sistemas, combinándose el uso tanto de geotermómetros clásicos como de métodos más refinados de modelización. Los resultados de ambas metodologías proporcionan una indicación tanto de la temperatura de base como de las condiciones de equilibrio solución-mineral en profundidad. Y, de esta forma, los caracteres composicionales de los manantiales estudiados podrán relacionarse con las condiciones existentes en sus reservorios, comparándose con las derivadas del modelo conceptual propuesto para estos sistemas y analizando las implicaciones del quimismo anómalo de algunos de ellos.

Se incluyen en este estudio, asimismo, las manifestaciones termales de Cauterets y Luchon (situadas también en la zona del Pirineo Central pero en la vertiente francesa) como sistemas de referencia con los caracteres composicionales y pautas de comportamiento típicas de las aguas termales alcalinas.

Situación y caracteres generales de los sistemas

Los sistemas geotermales estudiados están situados en la zona axial del Pirineo Central español, en las provincias de Huesca (Panticosa y Benasque) y Lérida (Arties y Caldas de Bohí), próximos a la frontera francesa. Todos ellos se encuentran relacionados con los macizos graníticos existentes en la zona, si bien algunos de estos manantiales surgen a través de los materiales carbonatados o metamórficos circundantes (fig. 1).

Los sistemas de Benasque, Caldas y Arties se encuentran asociados a las granodioritas del Macizo de la Maladeta: los manantiales de Caldas manan directamente a través de estos materiales; los de Benasque, situados en el extremo occidental de ese macizo, surgen a través de los materiales carbonatados devónicos que lo rodean; y el manantial de Arties lo hace también a través de los materiales carbonatados devónicos que circundan el macizo del mismo nombre, al norte del de La Maladeta. Los manantiales de Luchon se sitúan en la misma área geográfica (5 km al norte de los de Benasque) y surgen a través de granitos pegmatíticos y esquistos metamórficos asociados al Domo de Bossost

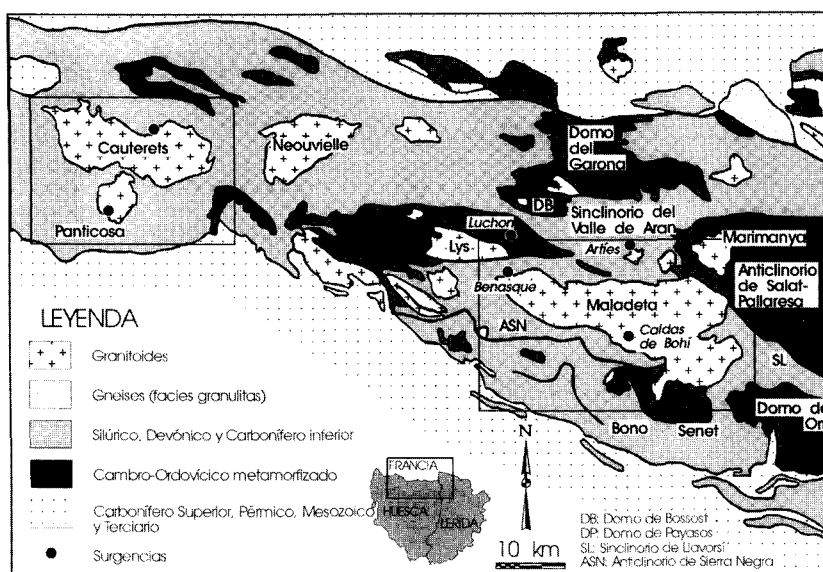


Fig. 1.—Esquema geológico y situación de los sistemas geotermales estudiados.

(Chevalier-Lemire *et al.*, 1990). Los sistemas de Panticosa y Cauterets se encuentran al oeste del anterior conjunto y manan a través de los materiales granodioríticos que constituyen los macizos de Cauterets-Panticosa.

Las áreas de recarga de todos los sistemas se encuentran en las proximidades de sus respectivas zonas de descarga, entre 600 y 1.400 m por encima de la cota de surgencia (Auqué, 1993). Se trata, por tanto, de sistemas con una escasa separación en la horizontal entre sus áreas de recarga y de descarga, y con circuitos hidrotermales en forma de U, caracteres similares a los normalmente definidos para este tipo de sistemas pirenaicos (Soulé, 1990; Chevalier-Lemire *et al.*, 1990).

Excepto en el caso del manantial único de Arties, la parte terminal del circuito hidrotermal de estos sistemas se diversifica en múltiples surgencias, afectadas por procesos de intensidad variable de enfriamiento conductivo y de mezcla con soluciones más frías. Así, los manantiales de Caldas de Bohí constituyen un amplio conjunto de hasta 37 surgencias (19 de ellas inventariadas), con temperaturas entre 6 y 50° C; los de Panticosa están constituidos por cinco surgencias termales inventariadas, con temperaturas entre 20 y 50° C; y en Benasque surgen tres manantiales, con temperaturas muy similares, entre 34 y 37° C (Auqué, 1993; Auqué *et al.*, 1996). En la parte francesa, los manantiales de Luchon están constituidos por 18 surgencias con temperaturas entre 20 y 70° C (Criaud y Vuataz, 1984; Chevalier-Lemire *et al.*, 1990); y el sistema hidrotermal de Cauterets está formado por 14 sur-

gencias, con temperaturas entre 35 y 55° C (Iundt y Soulé, 1986).

Pese a la frecuente existencia de fenómenos de mezcla entre las aguas termales y otras más frías y superficiales, es posible seleccionar un manantial (mediante distintos criterios; ver Metodología) representativo del polo puramente termal en cada uno de los sistemas estudiados (Auqué, 1993; Auqué *et al.*, 1996). Los rasgos composicionales de las soluciones de estos manantiales sin trazas de mezcla son análogos, globalmente, a los establecidos para el resto de sistemas geotermales pirenaicos (Tabla 1): muy baja mineralización, valores de pH elevados, sodio como catión dominante, ausencia de un anión en concentraciones preponderantes sobre los demás, caracteres sulfurosos y muy bajas concentraciones de magnesio (Auqué *et al.*, 1996). Todos estos rasgos son característicos del grupo de las aguas termales alcalinas, uno de los dos tipos en que pueden clasificarse las aguas termales relacionadas con materiales graníticos (el otro tipo es el de las aguas ricas en CO₂; Sanjuán *et al.*, 1988; Michard, 1990).

Sin embargo, algunos de estos sistemas presentan caracteres composicionales distintivos respecto al conjunto de sistemas geotermales pirenaicos. Y de esta forma, las soluciones de los manantiales de Panticosa y Benasque muestran las más bajas concentraciones de sodio y potasio de todas las detectadas hasta el momento en los manantiales termales alcalinos del Pirineo o en sistemas análogos de otras áreas geográficas (Auqué *et al.*, 1996).

Todas las soluciones termales presentan una pre-

Tabla 1.—**Datos composicionales de las surgencias termales estudiadas en el Pirineo Central. Las concentraciones de los elementos están expresadas en mmoles/l.**

	Tiberio (Panticosa)	Las Pilas (Benasque)	Arties	Estufa (Caldas)	Forage 1 (Luchon) ¹	Cauterets Sud ²
Temp (° C)	47,2	35,7	39,7	49,3	70,1	52,0
pH	9,18	9,30	9,52	9,34	8,60	9,25
Eh (mV)	-0,295	-0,305	-0,418	-0,365	-0,183	—
Alc. total	0,78	0,71	1,53	1,03	2,25	1,13
SO ₄ ⁼	0,28	0,13	0,304	0,489	0,08	0,365
Cl ⁻	0,24	0,12	0,807	1,325	1,69	0,875
F ⁻	0,057	0,048	0,276	0,181	0,431	0,106
SiO ₂	1,01	0,70	1,272	1,182	1,42	1,05
Na ⁺	1,26	0,88	2,931	3,088	4,33	2,30
K ⁺	0,024	0,015	0,052	0,059	0,118	0,037
Ca ⁺²	0,17	0,102	0,048	0,037	0,090	0,072
Mg ⁺²	—	—	—	<2,0·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
Al ⁺³	1,2·10 ⁻³	0,76·10 ⁻³	0,727·10 ⁻³	1,82·10 ⁻³	1,12·10 ⁻³	—

¹ Datos de Criaud y Vuataz (1984).

² Datos de Michard (1990).

sión parcial de CO₂ muy baja (normalmente inferior a la atmosférica) y, frecuentemente, una importante proporción de la sílice disuelta se encuentra ionizada debido a los elevados valores de pH (Auqué *et al.*, 1996). En condiciones de surgencia las soluciones se encuentran sobresaturadas respecto a feldespato potásico, albita y cuarzo, minerales con los que factiblemente establecen relaciones de equilibrio termodinámico en el reservorio (Auqué, 1993). Y, además, las aguas de todos los manantiales se encuentran en equilibrio respecto a caolinita, independientemente de la temperatura y pH de surgencia. Ello implica que la evolución de las soluciones termales durante su ascenso tiene lugar en sistema abierto, con procesos de reequilibrio continuo respecto a ese mineral (Michard y Fouillac, 1980; Michard y Roekens, 1983; Auqué, 1993; Auqué *et al.*, 1996), circunstancia que constituye uno de los aspectos más destacados de la evolución geoquímica de este tipo de soluciones.

Metodología

Datos analíticos

Para la aplicación de las técnicas geotermométricas se ha elegido un manantial de cada uno de los sistemas estudiados. Se han seleccionado aquellos manantiales que por sus caracteres (mayor temperatura, nulos contenidos de tritio, ausencia de trazadores «superficiales» como el Mg, etc.; p. ej. Michard, 1990; Auqué, 1993) pueden considerarse *a priori* los más representativos de las condiciones existentes en profundidad para cada conjunto, eliminando las modificaciones secundarias producidas por los procesos de mezcla con aguas más frías, efectivos en muchos de ellos. Los datos composicionales presentados en la tabla 1 para los manantiales de Tiberio (Panticosa), Las Pilas (Benasque), Arties y Estufa (Caldas de Bohí) han sido tomados

de Auqué *et al.* (1996); los de Forage 1 (Luchon) proceden de Criaud y Vuataz (1984); y los de Cauterets de Michard (1990).

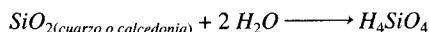
Técnicas geotermométricas químicas

Actualmente existe una gran cantidad de geotermómetros y calibrados geotermométricos en la literatura sobre el tema (ver p. ej. las revisiones de Michard, 1979 o Auqué *et al.*, 1986). Ninguno de ellos es de fiabilidad universal en su aplicación a cualquier tipo de sistema hidrotermal (Chen, 1985; D'Amore *et al.*, 1987; Auqué, 1993; etc.), motivo por el que deben seleccionarse las técnicas y calibrados geotermométricos más adecuados a los caracteres composicionales de las manifestaciones termales en cuestión. La aplicación de una determinada técnica geotermométrica requiere que se corresponda con una situación de equilibrio (o asimilable) en el reservorio y que los elementos involucrados en ese equilibrio no se vean modificados durante el ascenso de las soluciones. Sin embargo, la verificación de estos condicionamientos básicos rara vez puede hacerse *a priori*. Una vez obtenidos los resultados es cuando se establece su verosimilitud de forma comparativa con los ofrecidos por otros geotermómetros (Auqué *et al.*, 1986; Auqué, 1993).

En nuestro caso, la amplia tradición en la aplicación de técnicas geotermométricas y el conocimiento sobre los procesos de interacción agua-roca en los sistemas geotermales de aguas alcalinas facilita considerablemente la elección de las técnicas más adecuadas y/o fiables. Tarea que, además, se ve favorecida por la reciente propuesta de calibrados específicos para este tipo de soluciones.

Los geotermómetros que clásicamente han ofrecido mejores resultados en estos sistemas han sido los basados en los contenidos de sílice disuelta (geotermómetros SiO₂-cuarzo o SiO₂-calcedonia) y los basados en la relación Na-K (geotermómetro Na-K). Se trata de dos técnicas complementarias, la primera de calibrado experimental (solubilidad de cuarzo o calcedonia) y la segunda de calibrado normalmente empírico (ajustados con datos de Na y K de sistemas geotermales), que reflejan los estados de equilibrio de las soluciones termales de estos sistemas respecto a cuarzo o calcedonia y respecto a albita y feldespato potásico, respectivamente. Estos geotermómetros son considerados los más fiables en este tipo de sistemas y sus resultados son frecuentemente adoptados como valores de referencia de la temperatura en profundidad.

No obstante, la aplicación de estas técnicas geotermométricas a los sistemas de aguas alcalinas presentan una serie de peculiaridades que conviene tener en cuenta. Así, la geotermometría basada en la sílice disuelta se basa en la existencia de un equilibrio univariante según la reacción:



cuya constante de equilibrio puede definirse como:

$$\log K(T) = m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$$

La actividad de la especie H_4SiO_4 puede considerarse que no difiere de la molalidad de la sílice total analizada cuando se trata de soluciones diluidas y con valores de pH inferiores a 8.5. En los sistemas geotermales pirenaicos se satisface la primera de estas condiciones pero normalmente no se cumple la segunda, ya que la proporción de sílice ionizada (fundamentalmente como H_3SiO_4^-) en las condiciones de surgencia puede llegar a constituir un importante porcentaje del total de sílice analizado, dependiendo de los valores de pH alcanzados (Michard y Fouillac, 1980; Auqué *et al.*, 1996).

Puesto que la proporción de la sílice ionizada en estos sistemas varía con la temperatura y con el pH de las soluciones durante su ascenso y enfriamiento, la evaluación de la concentración de H_4SiO_4 a la que se alcanza el equilibrio con cuarzo o calcedonia en profundidad debe resolverse en un proceso iterativo de cálculo que tenga en cuenta la acción del resto de ácidos débiles en la solución. Esta corrección fue ya propuesta por Michard (1977) planteando un método específico de cálculo. Sin embargo, actualmente puede utilizarse alguno de los códigos de pautas de reacción existentes para realizar esta estimación (Arnorsson *et al.*, 1983; Michard *et al.*, 1986; Auqué, 1993): basta con simular un incremento de la temperatura de la solución termal hasta que se alcance el equilibrio respecto a cuarzo o calcedonia.

En este trabajo, el cálculo será realizado mediante el código PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1990) y, atendiendo al comentado proceso de reequilibrio respecto a la caolinita que sufren estas soluciones termales durante su ascenso, la simulación se planteará en condiciones de sistema abierto, manteniendo el equilibrio respecto a esa fase mineral durante la simulación. Los datos termodinámicos manejados en estos cálculos son los propuestos por Michard (1983), repetidamente utilizados y contrastados en este tipo de sistemas hidrotermales. Los resultados de estos cálculos serán referidos como valores del geotermómetro SiO_2 -cuarzo o SiO_2 -calcedonia dado que proporcionan la temperatura a la que se alcanza el equilibrio respecto a esas fases. Pero además, y a diferencia de lo que ocurre con los geotermómetros clásicos de la sílice, como resultado de estos cálculos se obtendrá también el valor de pH al que se alcanzan las referidas situaciones de equilibrio.

De todos los calibrados propuestos para el geotermómetro Na-K, los que han proporcionado resultados más consistentes en su aplicación a sistemas geotermales de aguas alcalinas han sido los calibrados empíricos de Ellis (1967) o Arnorsson *et al.*, (1983), con resultados prácticamente coincidentes entre sí (fig. 2), y el calibrado teórico deducido a partir de los datos termodinámicos para albita y feldespato potásico propuestos por Michard (1983). Más recientemente, Michard (1990) ha propuesto un nuevo calibrado empírico de este geotermómetro, utilizando exclusivamente aguas termales de tipo alcalino (incluyendo un importante número de las analizadas en la cordillera pirenaica) para su ajuste. Los resultados de este nuevo calibrado junto con el calibrado teórico de este mismo autor, engloban los proporcionados por los de Ellis (1967) y Arnorsson *et al.* (1983) entre 75 y 100° C (fig. 2); y las diferencias de temperatura proporcionadas por ambos calibrados son del orden de $\pm 15^\circ \text{C}$, variación normalmente considerada como rango de incertidumbre de este geotermómetro. Por todo ello, en este trabajo se presentarán los valores promedio obtenidos a partir de estos dos calibrados como resultados del geotermómetro Na-K.

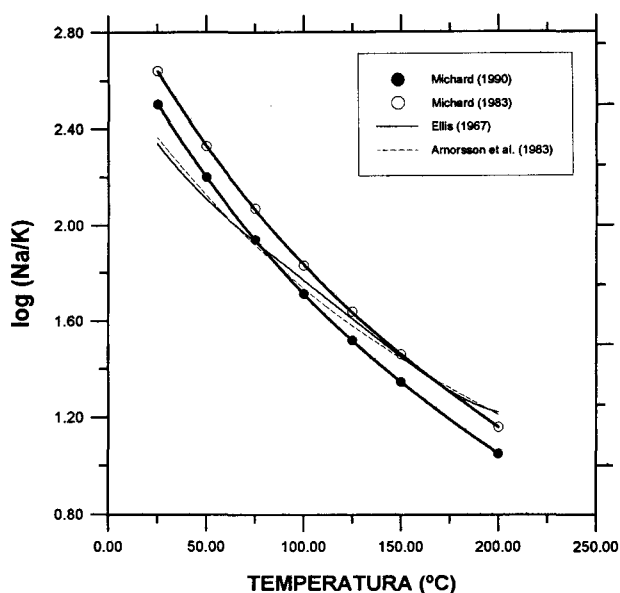


Fig. 2.—Comparación de los valores de $\log (\text{Na/K})$ en función de la temperatura obtenidos con los calibrados del geotermómetro Na-K más frecuentemente utilizados en sistemas termales de aguas alcalinas. Entre 75 y 150° C el rango máximo de variación está definido por los calibrados de Michard (1983) y Michard (1990).

Adicionalmente se empleará el geotermómetro Ca-K, también calibrado por Michard (1990) para aguas termales alcalinas. Y, por último, se utilizará el geotermómetro Na-K-Ca (Fournier y Truesdell, 1973) como otra de las técnicas con resultados significativos en este tipo de sistemas. Tal como han comprobado distintos autores (p. ej. Vandelannoote, 1984; Michard *et al.*, 1986), este geotermómetro proporciona resultados consistentes con el resto de técnicas geotermométricas considerando un valor de $\beta = 4/3$ en su calibrado, aun cuando la temperatura en profundidad exceda los 100° C (situación en la que Fournier y Truesdell, 1973, recomiendan el uso de $\beta = 1/3$). Debido a la inexistencia de una base teórica para este geotermómetro, es bastante difícil explicar la causa de este comportamiento en función de posibles variaciones de los equilibrios involucrados (Michard *et al.*, 1986). Sin embargo, constituye una observación fenomenológica de aplicación directa a este tipo de sistemas.

Asociación mineral en equilibrio y geotermometría

La composición de una solución termal en equilibrio con una determinada asociación mineral depende tanto de la temperatura a la que se establece ese equilibrio como de los contenidos de elementos móviles, no controlados por situaciones de equilibrio, que posea la solución (Michard, 1985, 1987; Arnorsson *et al.*, 1983; Giggenbach, 1984). Este hecho ha sido aprovechado con fines geotermométricos por distintos autores (p. ej. Michard *et al.*, 1981; Michard, 1985; Chiodini *et al.*, 1991; etc.) mediante cálculos de modelización geoquímica: elegido un determinado conjunto de fases minerales con las que la solución establece esa situación de equilibrio y conocida la concentración de elementos móviles, se puede calcular la temperatura a la que se consiguen reproducir las concentraciones analíticas de los elementos controlados de esas soluciones.

En este trabajo se aplicará esta metodología tanto para contrastar las temperaturas obtenidas mediante los geotermómetros químicos como para verificar los supuestos de equilibrio

subyacentes a su aplicación. Existen programas específicamente desarrollados para realizar este tipo de cálculo (como VARTEMP o SOLCOMP; Michard *et al.*, 1986; Chiodini *et al.*, 1991) pero en este caso se empleará de nuevo el código PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1990) considerando los datos termodinámicos de Michard (1983) para las fases minerales de interés.

Resultados de los geotermómetros químicos

La geotermometría basada en la sílice disuelta en estos sistemas geotermales puede ser considerada como altamente fiable y apropiada para la determinación de la temperatura en profundidad. La existencia de situaciones de equilibrio respecto a calcedonia o cuarzo está favorecida por la propia mineralogía constitutiva de los circuitos geotermales (granitos). Y los procesos de reequilibrio respecto a cualquiera de las formas alotrópicas de la sílice durante el ascenso de las soluciones quedan desfavorecidos tanto por causas cinéticas como físicas (ascenso de tipo fisural; véase p. ej. Rimstidt y Barnes, 1980). De hecho, esta ausencia de procesos de reequilibrio respecto a las formas de la sílice disuelta ha sido constatada empíricamente en sistemas de este tipo (Michard *et al.*, 1986).

Los resultados obtenidos con los geotermómetros SiO₂-cuarzo y SiO₂-calcedonia para los distintos sistemas se presentan en la tabla 2. Si la fase que controla el equilibrio es el cuarzo, las temperaturas calculadas son de 30 a 40° C más elevadas que las deducidas para la calcedonia. Resulta difícil decidir *a priori* cuál de las dos variedades de la sílice es la que se encuentra en equilibrio con las soluciones termaltes en profundidad. En sistemas geotermales de aguas alcalinas asociadas a materiales basálticos, la calcedonia es la fase que controla la sílice en solución cuando las temperaturas son inferiores a los 125-170° C. Pero en los instalados en materiales graníticos son las aguas con temperaturas inferiores a los 80° C las que, en general, se encuentran en equilibrio con calcedonia, siendo frecuente en el rango de 80 a 100° C que las concentraciones de sílice muestren valores intermedios entre los correspondientes a la solubilidad de ambas fases, o bien que se encuentren controladas por cualquiera de las dos (Michard, 1990). Por todo ello, la determinación de la fase que factiblemente controla la concentración de sílice en solución ha de realizarse de forma comparada con los resultados ofrecidos por el resto de geotermómetros.

Las temperaturas de base calculadas mediante el geotermómetro Na-K se sitúan próximas a los 100° C en todos los sistemas excepto en el caso de Luchon, sistema para el que predice una temperatu-

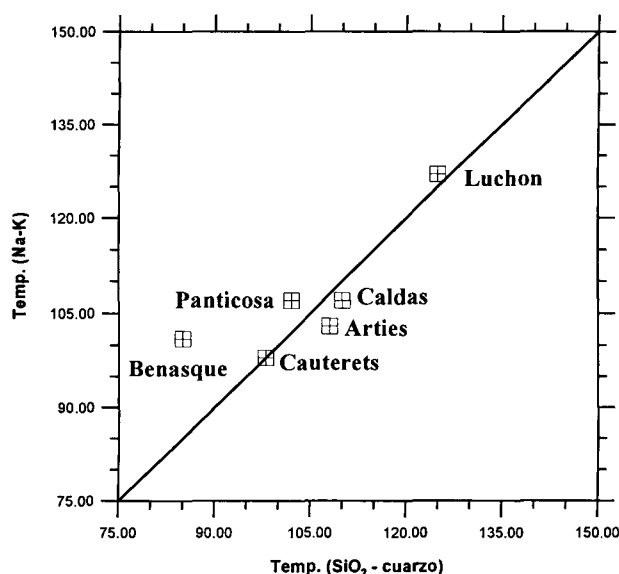


Fig. 3.—Comparación de las temperaturas deducidas mediante el geotermómetro Na-K y SiO₂-cuarzo para los distintos sistemas estudiados.

ra de 127° C (tabla 2). La fiabilidad de esta técnica geotermométrica en este tipo de sistemas también es elevada, dado que la mineralogía constitutiva de sus circuitos favorece el establecimiento de las relaciones de equilibrio subyacentes a su aplicación (equilibrio albita-feldespatos potásico-solución). Y, por otro lado, los elementos involucrados (Na y K) tampoco se ven afectados por procesos secundarios durante el ascenso de este tipo de soluciones termaltes. Los valores calculados por este geotermómetro resultan prácticamente coincidentes con los deducidos a partir del geotermómetro SiO₂-cuarzo (fig. 3) en todos los sistemas estudiados salvo en el caso de Benasque, para el que predice una temperatura ligeramente más elevada, si bien la diferencia se aproxima al rango de incertidumbre asociado a este tipo de cálculo. En cualquier caso, la coincidencia entre los resultados del geotermómetro Na-K con las temperaturas calculadas para el equilibrio cuarzo-solución es lo suficientemente buena como para suponer que es esa fase silícea la que controla la concentración de SiO₂ disuelto en los sistemas estudiados.

Los resultados del geotermómetro Na-K-Ca ($\beta = 4/3$) son coincidentes con los deducidos por los anteriores en el caso de Arties, Caldas y Luchon. En estos sistemas, los valores de temperatura obtenidos al aplicar el valor de $\beta = 1/3$ al geotermómetro resultan excesivamente elevados (tabla 2), reproduciendo el comportamiento observado en otros sistemas geotermales de carácter alcalino (Vandelanno-

Tabla 2.—Resultados de la temperatura en profundidad obtenida mediante la aplicación de distintos geotermómetros químicos a los manantiales termales del Pirineo Central. En los resultados del geotermómetro SiO₂-cuarzo se incluye, entre paréntesis, el valor de pH al que se alcanza el equilibrio con esa fase mineral.

	Na-K ¹	Ca-K ²	Geotermómetro Na-K-Ca ³		Geotermometría de la sílice	
			$\beta = 4/3$	$\beta = 1/3$	SiO ₂ -cuarzo	SiO ₂ -calcedonia
Tiberio (Panticosa)	107,0	48,8	36,9	110,1	102,0 (8,45)	66,0
Las Pílas (Benasque)	101,0	42,6	30,7	104,5	85,0 (8,55)	48,0
Manantial de Arties	103,0	96,7	93,6	127,1	108,0 (8,60)	68,0
Estufa (Caldas)	107,0	107,2	105,0	132,7	110,0 (8,70)	70,0
Forage 1 (Luchon)	127,0	117,8	114,0	147,3	125,0 (8,10)	85,0
Cauterets Sud	98,0	76,7	70,8	117,0	98,0 (8,65)	60,0

¹ Temperatura promedio ($\pm 7^\circ \text{C}$) de los calibrados de Michard (1983) y Michard (1990).

² Michard (1990).

³ Fournier y Truesdell (1973).

te, 1984; Michard *et al.*, 1986, 1989). Sin embargo, en los sistemas de Cauterets, Panticosa y Benasque, los resultados proporcionados por este geotermómetro con $\beta = 4/3$ son considerablemente más bajos, inferiores a la propia temperatura de surgencia en los dos últimos sistemas. Y, finalmente, el geotermómetro Ca-K vuelve a suministrar valores de temperatura en profundidad consistentes con los del resto de geotermómetros en los manantiales de Arties, Caldas y Luchon (Tabla 2). Pero, de nuevo, en Panticosa, Benasque y Cauterets los valores de temperatura son considerablemente más bajos, próximos a los establecidos mediante el geotermómetro Na-K-Ca ($\beta = 4/3$).

El comportamiento anómalo de los geotermómetros catiónicos Na-K-Ca y Ca-K en algunos de los sistemas estudiados ha de estar relacionado con sus concentraciones de calcio, dado que las de Na y K justifican, aparentemente, mayores temperaturas en el otro geotermómetro en el que intervienen (geotermómetro Na-K). Las soluciones termales seleccionadas no presentan modificaciones composicionales asociadas a procesos de mezcla con aguas más frías y superficiales (ver Metodología) que pudiesen haber modificado las concentraciones de calcio. Sin embargo, este elemento se ve fácilmente afectado por procesos de interacción con el encajante durante el ascenso de soluciones termales, sufriendo frecuentemente procesos de reequilibrio a temperaturas inferiores de las existentes en el reservorio. Por ello, los geotermómetros en los que interviene pueden proporcionar resultados anómalos de temperatura o reflejar la de estos equilibrios secundarios (p. ej. Giggenbach, 1988), tal como se ha evidenciado en algunos sistemas termales del Pirineo francés (Michard, 1990).

En conjunto, los geotermómetros SiO₂-cuarzo y Na-K proporcionan resultados consistentes en todos los sistemas estudiados. Las temperaturas

esperables en el reservorio de estos sistemas quedan perfectamente definidas dentro del rango de precisión de esta última técnica geotermométrica, situándose en torno a los 100-125° C para todos los sistemas (103° C en el caso de Arties; 107° C en el de Caldas de Bohí; 98° C en el de Cauterets; 107° C en el de Panticosa y 127° C en el de Luchon; tabla 2). Para los manantiales de Benasque, el grado de coincidencia entre ambos geotermómetros es menor, si bien puede definirse una temperatura promedio de $93 \pm 8^\circ \text{C}$. Los resultados de los demás geotermómetros catiónicos (Ca-K y Na-K-Ca) son sensibles a posibles procesos heterogéneos en los que se vea involucrado el calcio durante el ascenso de las soluciones y, en todo caso, confirman las temperaturas previstas para los sistemas de Caldas, Arties y Luchon.

Condiciones de equilibrio y temperatura en el reservorio. Discusión

Los buenos resultados proporcionados por los geotermómetros SiO₂-cuarzo y Na-K en los sistemas estudiados apuntan una existencia generalizada de situaciones de equilibrio respecto a cuarzo, albita y feldespato potásico en profundidad; y los valores concordantes de los geotermómetros Ca-K y Na-K-Ca sugieren el control del Ca por parte de alguna fase adicional, al menos en el caso de los sistemas de Arties, Caldas y Luchon. Este conjunto de minerales constituye gran parte de la asociación característica que establece relaciones de equilibrio con las soluciones de este tipo de sistemas geotermales y que está constituida por albita, feldespato potásico, cuarzo (o calcedonia), caolinita y algún tipo de aluminosilicato cálcico (ceolitas como laumontita o zoisita; Michard y Fouillac, 1980; Michard y Roekens, 1983; Auqué, 1993).

Tabla 3.—Concentraciones de Na, K, SiO₂ y valores de pH calculados para un equilibrio entre las soluciones termales y una asociación mineral constituida por albita, feldespato potásico, cuarzo y caolinita, a las temperaturas obtenidas en cada sistema (ver texto).

	Temp (° C)	Na ⁺	K ⁺	SiO ₂	pH
Tiberio (Panticosa)	100-114	1,76-1,75	0,027-0,035	1,25-1,52	8,8-8,6
Las Pilas (Benasque)	94-108	1,62-1,59	0,022-0,029	1,21-1,44	9,0-8,7
Manantial de Arties	96-110	2,76-2,74	0,039-0,051	1,03-1,28	8,7-8,5
Estufa (Caldas)	100-114	2,99-2,97	0,046-0,061	1,07-1,36	8,6-8,4
Forage 1 (Luchon)	120-134	4,36-4,26	0,100-0,120	1,40-1,75	8,2-8,0
Cauterets Sud	91-105	2,48-2,47	0,030-0,040	1,00-1,22	8,8-8,6

Esta asociación mineral, común a todos los sistemas, es la que determina el similar quimismo de este tipo de soluciones termales. Y las diferencias composicionales, en ausencia de modificaciones inducidas por procesos de mezcla, estarán controladas específicamente por la temperatura a la que se establezca el equilibrio con esa asociación y por la concentración de elementos móviles (Cl⁻, SO₄⁼ y F⁻) de cada sistema. Este esquema constituye el modelo geoquímico de equilibrio propuesto por Michard y su grupo de trabajo (Michard *et al.*, 1979, 1986; Michard y Fouillac, 1980; Michard y Roekens, 1983; etc.) para explicar el quimismo de los manantiales alcalinos instalados en materiales graníticos.

A grandes rasgos, las concentraciones de elementos controlados por situaciones de equilibrio con una asociación mineral (a una determinada temperatura) es proporcional a la de los elementos móviles disueltos (Michard, 1987; Chiodini *et al.*, 1991). Las bajas concentraciones de Na y K que distinguen a las manifestaciones termales de Panticosa y Benasque podrían estar condicionadas, por tanto, por los efectos de las también más bajas concentraciones de elementos móviles (tabla 1) sobre una situación de equilibrio con la asociación mineral común a este tipo de sistemas. Y de esta forma, sus rasgos composicionales podrían ser también explicados dentro del modelo de equilibrio existente, tal como parecen sugerir los resultados obtenidos por las técnicas geotermométricas utilizadas.

Para testificar este punto se ha procedido a calcular el pH y la concentración teórica de Na, K y SiO₂ que deberían tener todas las soluciones termales en profundidad si se establece una situación de equilibrio con una asociación mineral constituida por cuarzo, albita, feldespato potásico y caolinita. Los cálculos se han realizado mediante el código PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1990), en el rango de temperaturas previstas por los geotermómetros para cada reservorio y partiendo de la composición inicial de las soluciones termales en surgencia. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3 y, como puede observarse, las concentraciones de los

elementos considerados y el valor de pH obtenido en los sistemas de Arties, Caldas y Luchon coincide con bastante precisión tanto con las analíticamente determinadas (tabla 1) como con el valor de pH anteriormente calculado a partir del geotermómetro SiO₂-cuarzo (Tabla 2).

Los resultados para las soluciones termales de Panticosa no son tan concordantes. Las concentraciones calculadas de Na, K y SiO₂ en el intervalo de temperatura factible para este sistema (107 ± 7° C; tabla 3) son siempre superiores a las determinadas analíticamente, si bien los valores correspondientes al extremo inferior de temperatura considerado (100° C) se aproximan a las concentraciones reales. En el caso del sistema de Benasque, las diferencias entre las concentraciones analíticas y las teóricas son todavía mayores: las concentraciones calculadas de Na y K llegan a ser casi el doble de las reales. Y la concentración de sílice calculada es notablemente mayor (compárense los valores de las Tablas 1 y 3) ya que el pH al que se alcanza el equilibrio con la asociación mineral considerada es más básico que el deducido a partir del geotermómetro SiO₂-cuarzo (Tablas 2 y 3).

Las considerablemente bajas concentraciones de Na y K en los sistemas de Panticosa y Benasque no están delimitadas, por tanto, por el efecto de sus menores concentraciones de elementos móviles sobre una situación de equilibrio entre albita, feldespato potásico, cuarzo, caolinita y solución en profundidad. Las soluciones termales de estos sistemas, y en especial las de Benasque, presentan concentraciones de Na, K y SiO₂ menores de las que deberían tener si hubiesen alcanzado una situación de equilibrio respecto a la asociación mineral en contacto. O lo que es lo mismo, se trataría de soluciones que no han alcanzado las temperaturas calculadas por los geotermómetros y/o que no han tenido un tiempo de residencia suficiente como para alcanzar una situación de equilibrio.

Los propios contenidos de elementos móviles en ambos sistemas apoyan la existencia de un menor tiempo de residencia para sus soluciones. Si bien existe cierta controversia sobre el origen del cloruro

en este tipo de sistemas y sus contenidos se encuentran parcialmente determinados por los de las aguas de recarga (Michard y Fouillac, 1980), lo cierto es que las soluciones pueden incrementar su valor durante los procesos de interacción con un encajante de tipo granítico (Ellis y Mahon, 1967; Michard *et al.*, 1981). Y de esta forma, los bajos contenidos de cloruro de estos dos sistemas (compárense con los del resto de sistemas; tabla 1) podrían ser debidos a un menor tiempo de residencia en el circuito. A idéntica conclusión conducen, por otro lado, los comparativamente más bajos contenidos de flúor de estos dos sistemas (elemento que, a diferencia del Cl, tiene un claro origen asociado a los procesos de interacción con los materiales graníticos de los circuitos hidrotermales) y, en general, el menor contenido de elementos disueltos de estos dos sistemas.

Los buenos resultados proporcionados por los geotermómetros SiO_2 -cuarzo y Na-K para las soluciones de Panticosa podrían estar justificados por su proximidad a una situación de equilibrio respecto a la asociación mineral en cuestión. Sin embargo, la relativamente buena coincidencia de estos dos geotermómetros en el caso de Benasque es fortuita ya que no se verifican las premisas de equilibrio en las que se basan estas técnicas. En cualquier caso, las manifestaciones termales de Benasque y Panticosa constituyen dos de las pocas excepciones descritas al modelo geoquímico de equilibrio propuesto por Michard y su grupo de trabajo para los sistemas termales pirenaicos. Y, por tanto, una mejor caracterización de sus condiciones en profundidad requiere la elaboración de trabajos más detallados, actualmente en vías de realización.

Conclusiones

Las manifestaciones termales de Arties, Caldas de Bohí, Panticosa, Benasque, Cauterets y Luchon, emplazadas en los materiales graníticos del Pirineo Central, presentan los rasgos composicionales característicos de los sistemas termales alcalinos instalados en este tipo de materiales. No obstante, los contenidos de Na, K y de elementos móviles (no controlados por situaciones de equilibrio en el reservorio) en los sistemas de Panticosa y Benasque resultan anormalmente bajos sin que, *a priori*, pueda relacionarse esta anomalía con fenómenos de dilución provocados por procesos de mezcla con soluciones más superficiales.

La aplicación de las técnicas geotermométricas químicas más fiables en este tipo de sistemas (geotermometría de la sílice y geotermómetro Na-K) proporciona resultados aparentemente coherentes, prediciendo temperaturas en profundidad en torno a

los 100-125° C para todos los sistemas. Los geotermómetros Na-K-Ca y Ca-K proporcionan resultados desiguales según el sistema considerado, probablemente debido a la existencia de procesos de reequilibrio que afectan al calcio en solución durante el ascenso de las aguas termales.

En conjunto, estos resultados confirmarían indirectamente la existencia de una asociación mineral en equilibrio común para todos los sistemas, constituida, al menos, por cuarzo, albita, feldespato potásico y caolinita. Los cálculos realizados considerando esta asociación mineral en equilibrio con las soluciones termales a la temperatura calculada por los geotermómetros reproducen las características químicas de los sistemas de Arties, Caldas y Luchon. Sin embargo, fallan en el caso de los manantiales de Panticosa y, especialmente, de Benasque: las concentraciones calculadas de Na, K y SiO_2 son superiores a las analíticamente determinadas. Ello implica que las soluciones de estos dos sistemas no han alcanzado el equilibrio a las temperaturas deducidas por los geotermómetros con la asociación mineral considerada, a diferencia de lo que ocurre con los otros sistemas estudiados y, en general, con el resto de sistemas alcalinos del Pirineo descritos hasta el momento.

Las discrepancias en el caso de las soluciones de Panticosa son aparentemente menores que en las de Benasque y los resultados coincidentes obtenidos por los geotermómetros Na-K y SiO_2 -cuarzo (107° C) para aquel sistema pueden ser considerados como una estimación aproximada de la temperatura de base de su reservorio. Sin embargo, las aguas termales de Benasque se encuentran lejos de una situación de equilibrio respecto a la asociación mineral considerada a las temperaturas deducidas por ambos geotermómetros, posiblemente debido a un insuficiente tiempo de residencia de estas soluciones en el circuito hidrotermal. La relativamente buena coincidencia de resultados entre los geotermómetros Na-K y SiO_2 -cuarzo para este sistema resulta aparentemente fortuita.

Referencias

- Arnorsson, S., Gunnlaugsson, E., y Svavarsson, H. (1983). The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 567-577.
- Auqué, L. F. (1993). *Estudio de sistemas geotermales en Aragón. Pautas de especiación y reacción aplicadas a la modelización de sistemas de baja-media entalpía*, Tesis Doctoral, Univ. de Zaragoza, 509 págs.
- Auqué, L. F., Mandado, J., Gimeno, M. J., López, P. L., y Gómez, J. (1996). Los sistemas geotermales del Pirineo Central. I. Caracteres geoquímicos y fisicoquímicos de los manantiales termales. *Estudios Geol.*, 52, 161-173.

- Auqué, L. F., Sánchez Cela, V., y Fernández, J. (1986). Métodos geotermométricos en la determinación de la temperatura de base en aguas termales. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 46, 161-172.
- Chen, C. H. (1985). Chemical characteristics of thermal waters in the Central Range of Taiwan, ROC. *Chem. Geol.*, 49, 303-317.
- Chevalier-Lemire, G., Pigassou, R., Rigai, R., y Vilmus, T. (1990). Etude des variations naturelles du débit des sources thermales à Luchon (Haute-Garonne, France) par modèle hydrologique global pluies-débits. *Hydrogeologie*, 4, 287-296.
- Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M., y Marini, L. (1991). Chemical geothermometry and geobarometry in hydrothermal aqueous solutions: a theoretical investigation based on a mineral-solution equilibrium model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2709-2727.
- Criaud, A., y Vuataz, D. (1984). *Etude géochimique et géothermique des eaux sulfurées sodiques de Luchon, Pyrénées*, Rapport du BRGM 84 SGN 384 IRG, 61 pág.
- D'Amore, F., Fancelli, R., y Caboi, R. (1987). Observations of the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia. *Geothermics*, 16, 271-282.
- Ellis, A. J. (1967). The chemistry of some explored geothermal systems. En: H. L. Barnes (ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Holt, Rinehart Winston, 465-514.
- Ellis, A. J., y Mahon, W. A. J. (1967). Natural hydrothermal systems and experimental hot water-rock interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 519-538.
- Fournier, R. O., y Truesdell, A. H. (1973). An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1255-1275.
- Giggenbach, W. (1984). Mass transfer in hydrothermal alteration systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2693-2711.
- Giggenbach, W. (1988). Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2749-2765.
- Iundt, F., y Soulé, J. C. (1986). Le système hydrothermal de Cauterets. *J. Français d'Hydrologie*, 17, 221-229.
- Michard, G. (1977). Modification du pH lors du refroidissement d'une eau thermale. *CR Acad. Sci., Paris. Sér. II*, 284, 949-952.
- Michard, G. (1979). Geothermomètres chimiques. *BRGM (2nd Ser.), section III*, 2, 183-189.
- Michard, G. (1983). *Recueil de données thermodynamiques concernant les équilibres eaux-minéraux dans les réservoirs géothermaux*, Rapp. Comm. Eur., Brussels, EUR 8590 FR.
- Michard, G. (1985). Equilibre entre minéraux et solutions géothermales. *Bull. Minéral.*, 108, 29-44.
- Michard, G. (1987). Controls of the chemical composition of geothermal waters. En: H. C. Helgeson (ed.), *Chemical Transport in Metasomatic Processes*, NATO ASI (Adv. Sci. Inst.), Ser. C. 218, 323-353.
- Michard, G. (1990). Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W y F) in deep hot waters from granitic areas. *Chem. Geol.*, 89, 117-134.
- Michard, G., y Fouillac, C. (1980). Contrôle de la composition chimique des eaux thermales sulfurées sodiques du Sud de la France. En: Y. Tardy (ed.), *Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches*, Elements, Tarbes, 147-166.
- Michard, G., Fouillac, C., Grimaud, D., y Denis, J. (1981). Une méthode globale d'estimation des températures des réservoirs alimentant les sources thermales. Exemple du Massif Central Français. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 7, 1189-1198.
- Michard, G., Grimaud, D., D'Amore, F., y Fancelli, R. (1989). Influence of mobile ion concentrations on the chemical composition of geothermal waters. Example of hot springs from Piemonte (Italy). *Geothermics*, 18, 729-741.
- Michard, G., Ouzounian, G., Fouillac, C., y Sarazin, G. (1979). Contrôle des concentrations en aluminium dissous dans les eaux des sources thermales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 147-156.
- Michard, G., y Roekens, E. (1983). Modelling of the chemical composition of alkaline hot waters. *Geothermics*, 12, 161-169.
- Michard, G., Sanjuan, B., Criaud, A., Fouillac, C., Pentcheva, E. N., Petrov, P. S., y Alexieva, R. (1986). Equilibria and geothermometry in hot waters from granites of S. W. Bulgaria. *Geochem. J.*, 20, 159-171.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C., y Plummer, L. N. (1990). PHREEQE, a computer program for geochemical calculations. *US Geol. Surv. Water Res. Inv.*, 80-96, 193 pág.
- Rimstidt, J. D., y Barnes, H. L. (1980). The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1683-1699.
- Sanjuan, B., Michard, A., y Michard, G. (1988). Influence of the temperature of CO₂-rich springs on their Al and REE contents. *Chem. Geol.*, 68, 57-68.
- Soulé, J. C. (1990). Circulations profondes en milieu granitique: eaux sulfurées des Pyrénées. *Hydrogeologie*, 4, 297-299.
- Vandelannoote, R. (1984). *Trace element geochemistry in thermal waters (E. Pyrénées)*, primera parte, Tesis, Univ. of Antwerp, Antwerp (en prensa).

Recibido el 11 de octubre de 1996.

Aceptado el 4 de marzo de 1997.